

DOCUMENT 1/1  
DOCUMENT NUMBER  
@: unavailable

**JAPANESE** [JP,2853036,B]

[Translation done.]

1. JP,2853036,B

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION  
TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF  
THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM  
MEANS

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] It is the film with which viscosity becomes considering 1.5 or more Para orientation mold aromatic polyamide as a main component. the logarithm which measured the solution which dissolved the 0.2 g polymer in 100ml of concentrated sulfuric acid 98% at 30 degrees C -- For the straight side and the cross direction of this film, the Young's modulus is 2 500kg/mm. Above, ductility -- 8% or more and moisture absorption expansion coefficient  $40 \times 10^{-6} / \%$  -- below RH -- it is -- mean density -- 1.38 g/cm<sup>3</sup> the above -- it is -- the consistency difference of the front flesh side of a film -- 0.01 g/cm<sup>3</sup> Aromatic polyamide film characterized by being the following.  
[Claim 2] The aromatic polyamide film according to claim 1 characterized by the alkali in a film or the content of ARUKA \*\*\*\*\* being 1000 ppm or less.

[Translation done.]

**BACK** **NEXT**

**MENU** **SEARCH**

**HELP**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2853036号

(45)発行日 平成11年(1999) 2月3日

(24)登録日 平成10年(1998)11月20日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 0 8 J 5/18  
B 2 9 C 55/02  
G 1 1 B 5/704  
// B 2 9 K 77:00  
B 2 9 L 7:00

識別記号  
C F G

F I  
C 0 8 J 5/18  
B 2 9 C 55/02  
G 1 1 B 5/704  
C F G

請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-96393  
(22)出願日 平成9年(1997)4月1日  
(65)公開番号 特開平10-279711  
(43)公開日 平成10年(1998)10月20日  
審査請求日 平成10年(1998)5月1日

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000033  
旭化成工業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72)発明者 笠谷 秀雄  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化  
成工業株式会社内  
(72)発明者 藤本 里美  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化  
成工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)  
審査官 増田 亮子  
(56)参考文献 特開 平9-169860 (J P, A)  
国際公開97/44182 (W O, A 1)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルム

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 98%濃硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解した溶液を30℃で測定した対数粘度が1.5以上のパラ配向型芳香族ポリアミドを主たる成分とするフィルムであり、該フィルムの長手及び幅方向ともにそのヤング率が500kg/mm<sup>2</sup>以上、伸度が8%以上、吸湿膨張係数40×10<sup>-6</sup>%RH以下であり、平均密度が1.38g/cm<sup>3</sup>以上であり、フィルムの表裏の密度差が0.01g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項2】 フィルム中のアルカリまたはアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、パラ配向型芳香族ポリアミドよりなるフィルムに関するものであり、更に詳しくは、フィルムの長尺方向（以下「MD方向」と略す。）および幅方向（以下「TD方向」と略す。）ともに優れた機械的性能を示し、さらに、寸法安定性及び耐久性に優れたフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】パラ配向型の芳香族ポリアミドは、優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に高い機械的強度を有しており、高性能の繊維及びフィルムとしてすでに工業的に利用されている。代表的なパラ配向型の芳香族ポリアミドであるポリパラフェニレンテレフタルアミド（以下「PPTA」という。）のフィルムとしての利用については、例えば、特公昭57-17886号公報に記載された如くPPTAを濃硫酸等の強

3

酸に溶解した光学異方性ドーブを凝固直前に光学等方性になるまで加熱した後、凝固させることによって透明で機械的物性が等方的に優れたフィルムを得る方法により実用化されている。PPTAを製膜する際に、光学異方性ドーブを光学等方性に変化させることなくそのまま凝固させたフィルムは、一般的に不透明であり、フィルムの幅方向の機械的物性、寸法安定性が悪く、工業的な応用は困難である。

【0003】パラ配向型芳香族ポリアミドの芳香核にハロゲンを導入した単位を共重合することにより有機溶剤に可溶化し、その有機溶剤溶液から製膜した、透明で等方的な性質を有するフィルムが提案されている（例えば、特公昭56-45421号公報）。このような、パラ配向型芳香族ポリアミドフィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、耐薬品性等を有するため、例えば磁気記録用記録媒体、フレキシブルプリント配線板（FPC）、テープオートメーテッドボンディング（TAB）用キャリアテープなどの絶縁基板、スピーカー振動板、ボイスコイル等の音響部材、太陽電池用基板等としての応用が期待されている。

【0004】しかしながら、パラ配向型芳香族ポリアミドフィルムには、かかる長所がある反面、吸湿率が大いという問題点があり、吸湿による寸法変化をおこし易く、高密度磁気記録媒体や高密度プリント配線板等のフィルムの寸法安定性が要求される用途においては問題がある。パラ配向型芳香族ポリアミドフィルムの吸湿特性を改良する方法として、高度の熱処理及び／または延伸により結晶化、配向を進める試みが特開昭62-246719号公報、特開平6-136156号公報等により提案されており、例えば特開昭62-246719号公報には、凝固、洗浄して得られたフィルムを300℃～500℃で緊張下に熱処理する方法が開示されている。しかし、このように熱処理によって結晶化を進めたフィルムは、湿度変化を繰り返し受けた時の物性変化が大いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パラ配向型芳香族ポリアミドを用いた機械的性能及び寸法安定性の優れたフィルムであって、特に耐久性に優れた芳香族ポリアミドフィルムを提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に沿ったフィルムを得るべく鋭意研究を重ねた結果、熱処理によって結晶化を進めた特定の機械的特性、吸湿膨張率を有するフィルムにおいては、フィルムの厚み方向の密度差が大きくなっていることを見出し、さらに、この密度差を特定の範囲とすることによって湿度変化に対する耐久性の優れたフィルムが得られることを見出し、更に研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。

4

【0007】すなわち本発明は、濃硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解した溶液を30℃で測定した対数粘度が1.5以上のパラ配向型芳香族ポリアミドを主たる成分としてなるフィルムであり、該フィルムの長手及び幅方向ともにそのヤング率がともに500kg/mm<sup>2</sup>以上、伸度が8%以上、吸湿膨張係数40×10<sup>-6</sup>%RH以下であり、平均密度が1.38g/cm<sup>3</sup>以上であり、フィルムの表裏の密度差が0.01g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムである。本発明のフィルムを形成する主成分であるパラ配向型芳香族ポリアミドは、次の構成単位（1）～

（3）からなる群より選択された単位から実質的に構成される。

【0008】-NH-Ar<sub>1</sub>-NH- （1）

-CO-Ar<sub>2</sub>-CO- （2）

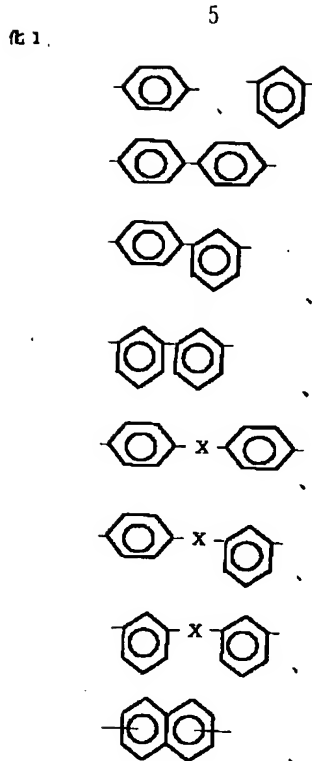
-NH-Ar<sub>3</sub>-CO- （3）

ここでAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、およびAr<sub>3</sub>は各々少なくとも1個の芳香環を含んだ2価の基であり、（1）と（2）はポリマー中に存在する場合は実質的に等モルである。

【0009】本発明において、良好な機械的性能及び寸法安定性を確保するために、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、およびAr<sub>3</sub>は各々、パラ配向型の基である必要がある。ここで、パラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。このような2価の芳香族基の代表例としては次の化1で表される基等が挙げられる。

【0010】

【化1】



【0011】ここで、Xは  $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O_2-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ の中から選ばれた基である。また、これらの芳香環の水素原子の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、スルホン基、アルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> および Ar<sub>3</sub> はいずれも2種以上であってもよく、また相互に同じであっても異なってもよい。本発明に用いられるポリマーは、これまでに知られた方法により、各々の単位に対応するジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸より製造することが出来る。具体的には、カルボン酸基をまず酸ハライド、酸イミダゾライド、エステル等に誘導した後にアミノ基と反応させる方法が用いられ、重合の形式もいわゆる低温溶液重合、界面重合、熔融重合、固相重合などの方法を用いることが出来る。

【0012】本発明で用いる芳香族ポリアミドには、上記した以外の基が約10モル%以下共重合されたり、他のポリマーがブレンドされたりしていてもよい。本発明に用いられる芳香族ポリアミドとして最も代表的なものは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)である。本発明に用いる芳香族ポリアミドの重合度は、あまりに低いと本発明の目的とする機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため、通常1.5以上の対数粘度 $\eta_{inh}$ を与える重合度のものが選ばれる。

【0013】本発明における対数粘度 $\eta_{inh}$ とは、98%濃硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解した溶液を30℃で測定した値である。本発明のフィルムは、加工時、及び使用時の良好な機械的特性を確保するため、長手及び幅方向のヤング率が500kg/mm<sup>2</sup>以

上である必要があり、800kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。本発明のフィルムは、加工及び使用する際のハンドリング性を確保するために、8%以上の伸度を有することが必要であり、更に15%以上であることが好ましい。

【0014】本発明のフィルムの吸湿膨張係数は、 $40 \times 10^{-6} / \%RH$ 以下であることが必要であり、 $35 \times 10^{-6} / \%RH$ 以下であることが好ましく、 $30 \times 10^{-6} / \%RH$ 以下であることが更に好ましい。吸湿膨張係数が $40 \times 10^{-6} / \%RH$ を越えるフィルムは、絶縁基板用途においては配線パターンの位置の湿度による変化が大きく、磁気記録媒体の用途においては湿度による寸法変化のために記録した情報が再生できなくなることがある等の問題があり、高い寸法精度が要求される用途に使用できない。本発明のフィルムの熱収縮率は、0.2%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがさらに好ましい。熱収縮率が大きいフィルムは、高温での加工時に寸法の永久変化が起こり、設計寸法とのずれが生ずる等の問題がある。

20 【0015】本発明のフィルム中のアルカリまたはアルカリ土類金属の含有量は1000ppm以下が好ましく、100ppm以下が更に好ましい。アルカリまたはアルカリ土類金属がフィルム中に多く存在していると、吸湿寸法安定性、電気絶縁性が悪化することが多く、本発明においては、これらの金属含有量の少ないフィルムを用いることが好ましい。本発明のフィルムの厚さは、通常3 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ 以下であり、10 $\mu m$ 以上70 $\mu m$ 以下がさらに好ましい。

30 【0016】本発明におけるフィルムの平均密度は、1.38cm<sup>3</sup>以上が好ましく、更に1.40cm<sup>3</sup>以上が好ましい。ここで、平均密度とは、フィルムの厚み方向の密度を平均化した値であり、通常、フィルムを5mm角程度に切断して密度勾配管に入れて測定する。フィルムの密度は芳香族ポリアミドの結晶性と相関関係にあり、平均密度が1.38g/cm<sup>3</sup>未満では、結晶化が不十分であり、フィルムの寸法安定性が不十分である。フィルムの平均密度の上限は通常は1.50g/cm<sup>3</sup>程度である。

40 【0017】本発明のフィルムの表裏の密度差は0.01g/cm<sup>3</sup>以下とすることが必要であり、0.005g/cm<sup>3</sup>以下とするのが好ましく、0.002g/cm<sup>3</sup>以下とするのが更に好ましい。フィルムの表裏の密度差は、フィルムの製造工程での表裏の不均一性のために生ずると考えられるが、実用性のあるパラ配向型芳香族ポリアミドフィルムの製造において、完全に表裏対称なプロセスで表裏均一なフィルムを得るのは事実的に不可能であった。表裏の密度差が0.01g/cm<sup>3</sup>を越える場合には、フィルムの湿熱条件によるカール変化が大きく、湿熱サイクルでの耐久性が悪くなるなどの問題があり、配線基盤や磁気記録媒体としての長期使用時に

問題が起きることがある。

【0018】次に本発明の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法について説明する。パラ配向型芳香族ポリアミドは融点が高く熔融成形できないため、溶媒に溶解した成形溶液（以下「ドープ」と称する。）を用いて、湿式法、乾式法、または乾湿式法で製膜する。有機溶剤に難溶性のPPTAにおいては、ポリマーを濃硫酸等の無機の強酸に溶解してドープとし、湿式法にて製膜することが行われ、例えば、特開昭62-174118号公報に示されるように一旦液晶状態で押し出し、光学等方化した後に凝固させる方法が好ましく用いられる。一方、例えば、クロル置換PPTAなどの有機溶剤可溶な芳香族ポリアミドにおいては、重合時に副生する塩酸を中和して重合反応混合物をそのまま成形溶液（以下「ドープ」と称する。）とし、湿式法または乾式法、または乾湿式法にて製膜する方法が好ましく用いられる。

【0019】ドープをフィルム状に成形する方法は、本発明を実施する上で特に限定されるものではなく、ダイから直接凝固浴に押し出す方法、ダイから一旦エンドレスベルト上にキャストするか、エンドレスベルト上にドクターナイフやその他の方法でドープをコーティングした後、ベルト上で溶剤を蒸発させるか、ベルトと共に凝固浴に導いて湿式凝固させる方法がある。この様に製膜された後、フィルムは水洗され、次いで重合時に副生する酸や溶解するのに用いた酸が残っていれば中和処理を行う。

【0020】製膜されたフィルムに酸が含まれていると、乾燥、熱処理に際して加熱による機械的物性の低下を生じるために中和を行うことが好ましい。中和に用いるアルカリとしては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。中和後のフィルムは、余剰のアルカリ及び中和で生成した無機塩を洗浄により除去した後、好ましくは二酸化炭素水溶液で処理する。二酸化炭素水溶液の処理により、芳香族ポリアミド分子の末端基等に結合するアルカリまたはアルカリ土類金属イオンを除去することができ、フィルム中の金属イオン含有量を少なくすることができる。

【0021】このようにして得たフィルムは、更に水洗した後、乾燥されるが、望むならば乾燥に先立って延伸することもできる。即ち、乾燥前の湿潤フィルムを1方向または2方向に1.01～1.4倍程度延伸することによりフィルムの寸法安定性及び機械的性質を向上させることができる。フィルムの乾燥は、通常緊張下、定長下または僅かに延伸しつつ、行うのが好ましい。このような乾燥を行う方法としては、例えば、テンター乾燥器や金属枠に固定して乾燥することができる。乾燥温度は、通常、100℃以上200℃以下の範囲で行われる。

【0022】本発明のフィルムを得るには、このようにして得た乾燥フィルムを通常300℃以上500℃以下で熱処理する。この熱処理により機械的性能、寸法安定性の向上が可能である。本発明において、表裏の密度差が $0.01\text{ g/cm}^3$ 以下のフィルムを得るための方法として、ドープをキャストした後、フィルムを巻き取るまでの工程において、表裏の差がでないように工程を設計することが一つの方法であるが、通常行われる、キャスト、凝固をベルト等の支持体上行う方法では、表裏の構造の差が生じることをさけるのは困難である。従って、従来の方法で製造した場合、表裏均一な加熱条件で熱処理後した場合、製品フィルムの密度差が生じるのを避けるのは困難である。

【0023】従って、本発明のフィルムを得るためには、表裏の密度差が $0.01\text{ g/cm}^3$ 以下となるように熱処理の温度を制御するのが適切な方法であり、熱処理時の表裏の温度を変えて、製品フィルムの密度差が小さくするように調節する。加熱の方法として主に輻射熱を用いた場合、フィルムの表裏の密度差を調整するのは困難なので、表裏に温度の異なる加熱流体を吹き付けて熱処理するのが好ましい方法である。流体としては、加熱空気、加熱窒素、加熱蒸気等が通常用いられるが、熱処理工程に至るまでの構造差が大きい場合は、片面のみに加熱気体を吹き付ける場合や、片面に加熱気体を吹き付け、他の面を冷却することもある。熱処理は、緊張下、定長下または弛緩状態で行うことが出来、熱処理時間は、熱処理温度との組み合わせで、適切な条件を採用する必要があり、通常、1秒～20秒程度で行われる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施態様、本発明の効果について理解を助けるため、芳香族ポリアミドとして典型的なPPTAを選び、以下に実施例を示すが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。また、他のパラ配向型芳香族芳香族ポリアミドにおいても同様に本発明の効果が得られるであろうことが容易に理解できるであろう。なお、実施例中、特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。対数粘度 $\eta_{inh}$ は9.8%硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解した溶液を30℃で常法で測定した。ドープの粘度は、B型粘度計を用い0.5rpmの回転速度で測定したものである。

【0025】フィルムの厚さは、直径2mmの測定面を持ったダイヤルゲージで測定した。強伸度及びヤング率は、200mm×10mmの大きさのサンプルを定速伸張型強伸度試験機を用い、測定長100mm、引張速度50mm/分で測定したものである。吸湿膨張係数は、50mm×10mm（測定長40mm）の大きさのサンプルを用いエアオープンで200℃、2時間フィルムを乾燥させた時から、23℃、55%RH雰囲気で充分

吸湿させた時までのフィルムの寸法変化から計算して求めた。なおフィルムの寸法測定は、読み取り顕微鏡（オリンパス社製）を用いて測定したものである。

【0026】熱収縮率は、フィルムから2 cm×5 cmの試料片を切り出し、4 cmの間隔に刃物で傷をつけて標識とし、予め23℃、55%RHの雰囲気下に72時間放置した後、標識間の距離を読み取り顕微鏡にて測定し、次いで200℃の熱風式オープンに2時間拘束することなく放置した後、再度23℃、55%RHの雰囲気下に72時間放置した後、標識間の距離を読み取り顕微鏡にて測定して求めた。フィルムの平均密度は、フィルムを約5 mm角に切断し、四塩化炭素—トルエンを使用した密度勾配管に入れ、密度勾配管法により30℃で測定したものである。フィルムの表裏の密度差の測定は次の方法で行った。

【0027】フィルムの片面を、サンドペーパーを用いてフィルムの厚さが元の厚さの半分になるまで削り、約5 mm角に切断して上記の密度勾配管に入れて片面の密度を測定した。この操作を、フィルムの表裏の両面について行って、表裏の密度をそれぞれ測定し、その差をフィルムの表裏の密度差とした。フィルム中の金属イオン含有量は誘導結合型プラズマ発光分析装置（日本ジャーナルアッシュ社製 ICA P-575-I I）により測定したものである。

（参考例—PPTAの製造）低温溶液重合法により、次のごとくPPTAを得た。

【0028】特公昭53-43986号公報に開示された重合装置中でN-メチルピロリドン1000部に無水塩化リチウム70部を溶解し、ついでパラフェニレンジアミン48.6部を溶解した。8℃に冷却した後、テレフタル酸ジクロライド91.4部を粉末状で一度に加えた。数分後に重合反応物はチーズ状に固化したので、特公昭53-43986号公報記載の方法に従って重合装置より重合反応物を排出し、直ちに2軸の密閉型ニーダーに移し、同ニーダー中で重合反応物を微粉砕した。次に微粉砕物をヘンシェルミキサー中に移し、ほぼ等量の水を加えさらに粉砕した後、濾過し、数回温水中で洗浄して、110℃の熱風中で乾燥した。 $\eta_{inh}$ が6.1の淡黄色のポリマー95部を得た。

【0029】

【実施例1】濃度99.5%の濃硫酸に $\eta_{inh}$ が6.1であるPPTAを60℃で溶解し、ポリマー濃度12%の原液を調製した。この原液の粘度を60℃で測定したところ、4800ポイズだった。この原液は光学異方性を有していた。この原液を、60℃に保ったまま真空下に脱気した。タンクからフィルタを通し、ギアポンプにより送液し、0.4 mm×700 mmのスリットを有するTダイから、鏡面に磨いたタンタル製のベルト上にドープをキャストし、相対湿度約25%、温度約120℃の空気を吹き付けて、流延ドープを光学等方化し、ベ

ルトと共に15℃の57%硫酸水溶液中に導いて凝固させた。ついで凝固フィルムをベルトから引き剥がし、室溫水中を6分間、次に2.0重量%水酸化ナトリウム水溶液中を6分間、更に室溫の水の中を6分間走行させて洗浄した後、二酸化炭素約0.01%水溶液（pH=4.5）中を12分間走行させ、更に室溫の水で5分間洗浄した。洗浄後、フィルムを1.02倍長尺方向（以下「MD方向」と略す。）にロール延伸し、次いで幅方向（以下「TD方向」と略す。）に1.08倍テンターで延伸した後、テンターに挟んだまま定長で200℃で熱風乾燥し、更にテンターに挟んだままフィルムの上面には440℃の加熱空気を吹き付け、下面には415℃の加熱空気を吹き付けた。加熱空気の平均風速は、上下ともに1.5 m/秒とし、熱処理時間は30秒とした。

【0030】得られたフィルムの厚さは48  $\mu$ m、平均密度は1.402 g/cm<sup>3</sup>であり、表裏の密度差は0.004 g/cm<sup>3</sup>であり、長手及び幅方向のヤング率はそれぞれ1160 kg/mm<sup>2</sup>、1210 kg/mm<sup>2</sup>、伸度はそれぞれ18.2%、17.6%、吸湿膨張率はそれぞれ29×10<sup>-6</sup>/%RH、26×10<sup>-6</sup>/%RH、熱収縮率はそれぞれ0.12%、0.11%、金属イオンとしてナトリウムイオンを48 ppm含んでいた。このフィルムを、温度を85℃で一定とし、相対湿度0%と85%に変化させる500サイクルの湿度サイクルテストを行った。各条件での滞留時間は1時間とした。湿度サイクルテスト後の強度、伸度の保持率はそれぞれ95%、92%で良好な性能を保持していた。

【0031】

【比較例1】実施例1において熱処理を420℃に加熱した熱板間を通すように変更したこと以外は実施例1と全く同様にしてPPTAフィルムを製造した。得られたフィルムの厚さは48  $\mu$ m、平均密度は1.402 g/cm<sup>3</sup>、表裏の密度差は0.015 g/cm<sup>3</sup>であり、長手及び幅方向のヤング率はそれぞれ1130 kg/mm<sup>2</sup>、1150 kg/mm<sup>2</sup>、伸度はそれぞれ19.5%、20.3%、吸湿膨張率はそれぞれ28%、29%、熱収縮率はそれぞれ0.06%、0.05%、金属イオンとしてナトリウムイオンを45 ppm含んでいた。このフィルムを、温度を85℃で一定とし、相対湿度0%と85%に変化させる500サイクルの湿度サイクルテストを行った。各条件での滞留時間は1時間とした。湿度サイクルテスト後の強度、伸度の保持率はそれぞれ38%、32%で物性が大きく低下していた。

【0032】

【比較例2】実施例1において、熱処理を上側の熱板温度を440℃とし、下側の熱板温度を415℃に加熱した熱板間を通すように変更したこと以外は実施例1と全く同様にしてPPTAフィルムを製造した。得られたフィルムの厚みは49  $\mu$ m、平均密度は1.403 g/cm<sup>3</sup>、表裏の密度差は0.013 g/cm<sup>3</sup>であり、長

手及び幅方向のヤング率はそれぞれ  $1120 \text{ kg/mm}^2$ 、 $1130 \text{ kg/mm}^2$ 、伸度はそれぞれ 19.3%、20.2%、吸湿膨張率はそれぞれ  $28 \times 10^{-6} / \% \text{RH}$ 、 $29 \times 10^{-6} / \% \text{RH}$ 、熱収縮率はそれぞれ 0.09%、0.10%、金属イオンとしてナトリウムイオン 38 ppm 含んでいた。このフィルムを、温度を  $85^\circ\text{C}$  で一定とし、相対湿度 0% と 85% に変化させる 500 サイクルの湿度サイクルテストを行った。各条件での滞留時間は 1 時間とした。湿度サイクルテスト後の強度、伸度の保持率はそれぞれ 48%、42% で物性が大きく低下していた。

## 【0033】

【実施例 2】80 nm のコロイド状シリカ粒子を 40% 含有する分散液を蒸留水に混合して 8% のシリカ濃度の希釈液を準備し、100.6% の濃硫酸に添加し、シリカを 0.035% 含有する濃硫酸を調製した。この濃硫酸を用いて PPTA をポリマー濃度が 12.5% になるように溶解し、PPTA のドープを調整した。ドープは攪拌時に光を乱反射し、また、光学顕微鏡下の観察で、偏光顕微鏡のクロスニコルの暗視野を明視野にする光学

【0034】この PPTA ドープを  $5 \mu\text{m}$  カットのステンレス鋼の焼結不織布製のフィルターでろ過した後、ダイからエンドレスベルト上にドラフト率が 1.2 となるようにキャストした。次いで、ベルト上で加熱と同時に吸湿処理して、ドープを液晶相から等方相に相転換した後、 $10^\circ\text{C}$  の 30% 硫酸中にて凝固させ、中和、水洗し、二酸化炭素の飽和水溶液中を走行させ、更に水洗した後、縦方向に 1.1 倍に延伸した後、クリップテンターにより横方向に 1.1 倍の延伸を施し、定長状態を保ちつつ  $180^\circ\text{C}$  で 10 分間熱風乾燥した。更にテンターに挟んだままフィルムの上面には  $470^\circ\text{C}$  の加熱空気を吹き付け、下面には  $440^\circ\text{C}$  の加熱空気を吹き付けた。加熱空気の平均風速は、上下ともに  $2.0 \text{ m/秒}$  とし、熱処理時間は 20 秒とした。

【0035】得られた PPTA フィルムは  $4.5 \mu\text{m}$  の厚みであり、平均密度は  $1.415 \text{ g/cm}^3$ 、表裏の密度差は  $0.001 \text{ g/cm}^3$  であり、金属イオンとし\*

\* ナトリウムイオンを 45 ppm 含むものであった。フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度 41、 $39 \text{ kg/mm}^2$ 、伸度 12、11%、弾性率 15480、 $1510 \text{ kg/mm}^2$ 、吸湿膨張係数  $27 \times 10^{-6} / \% \text{RH}$  であった。このフィルムを、温度を  $85^\circ\text{C}$  で一定とし、相対湿度 0% と 85% に変化させる 500 サイクルの湿度サイクルテストを行った。各条件での滞留時間は 1 時間とした。湿熱サイクルテスト後の強度、伸度の保持率はそれぞれ 97%、94% で良好な性能を保持していた。

## 【0036】

【比較例 3】熱処理時の熱風温度を上下とも  $455^\circ\text{C}$  とする以外は、実施例 2 を繰り返した。得られた PPTA フィルムは  $4.5 \mu\text{m}$  の厚みであり、平均密度は  $1.413 \text{ g/cm}^3$ 、表裏の密度差は  $0.012 \text{ g/cm}^3$  であり、金属イオンとしてナトリウムイオンを 45 ppm 含むものであった。フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度 38、 $39 \text{ kg/mm}^2$ 、伸度 12、13%、弾性率 1520、 $1490 \text{ kg/mm}^2$ 、吸湿膨張係数  $26 \times 10^{-6} / \% \text{RH}$  であった。このフィルムを、温度を  $85^\circ\text{C}$  で一定とし、相対湿度 0% と 85% に変化させる 500 サイクルの湿度サイクルテストを行った。各条件での滞留時間は 1 時間とした。湿度サイクルテスト後の強度、伸度の保持率はそれぞれ 43%、34% で物性が大きく低下していた

## 【0037】

【発明の効果】本発明のフィルムは、パラ配向型芳香族ポリアミドフィルムの良好な機械的性能、耐熱性、寸法安定性を有するフィルムであり、且つ、従来のフィルムに比較して、特に湿度、及び熱サイクルによる物性低下が小さい。従って、製品使用上の特徴として、使用環境の変化による物性低下が小さく、長期間使用時の信頼性が高いという特徴を有する。この特長を生かして、高密度記録媒体、フレキシブルプリント配線板 (FPC)、テープオートメーテッドボンディング (TAB) 用キャリアテープなどの絶縁基板、スピーカー振動板、ボイスコイル等の音響部材、太陽電池用基板等として利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 77:10

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>6</sup>, DB 名)

C08J 5/00 - 5/02, 5/12 - 5/22

B29C 55/00 - 55/30

G11B 5/704

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**